

041505

511, 043

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2003年10月23日 (23.10.2003)

PCT

(10)国際公開番号
WO 03/087235 A1

(51)国際特許分類⁷: C09D 5/25, C09K 21/00,
C08J 5/18, H05K 3/46 // C08L 101:00

(UCHIDA,Daisuke) [JP/JP]; 〒100-8323 東京都 千代田区 丸の内二丁目 6番 1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 川崎 雅史 (KAWASAKI,Masafumi) [JP/JP]; 〒100-8323 東京都 千代田区 丸の内二丁目 6番 1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 脇坂 康尋 (WAKIZAKA,Yasuhiro) [JP/JP]; 〒100-8323 東京都 千代田区 丸の内二丁目 6番 1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 塚本 淳 (TSUKAMOTO,Atsushi) [JP/JP]; 〒100-8323 東京都 千代田区 丸の内二丁目 6番 1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).

(21)国際出願番号: PCT/JP03/04786

(22)国際出願日: 2003年4月15日 (15.04.2003)

(25)国際出願の言語: 日本語

(26)国際公開の言語: 日本語

(30)優先権データ:
特願2002-112736 2002年4月15日 (15.04.2002) JP
特願2002-190548 2002年6月28日 (28.06.2002) JP

(74)代理人: 西川 繁明 (NISHIKAWA,Shigeaki); 〒116-0014 東京都 荒川区 東日暮里三丁目 43番9号 ビジュアル・シティー401号 Tokyo (JP).

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-8323 東京都 千代田区 丸の内二丁目 6番 1号 Tokyo (JP).

(81)指定国(国内): CN, KR, US.

(72)発明者; および

添付公開書類:
— 國際調査報告書

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 内田 大輔

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54)Title: VARNISH, SHAPED ITEM, ELECTRICAL INSULATING FILM, LAMINATE, FLAME RETARDANT SLURRY AND PROCESS FOR PRODUCING FLAME RETARDANT PARTICLE AND VARNISH

(54)発明の名称: ワニス、成形物、電気絶縁膜、積層体、難燃剤スラリー、及び難燃剤粒子とワニスの製造方法

(57)Abstract: A varnish comprising an insulating resin, a hardener, a flame retardant and an organic solvent. The flame retardant consists of flame retardant particles having undergone a surface treatment with at least one finishing agent selected from the group consisting of carboxylated dispersants, organosilicon compounds and phosphorus compounds soluble in organic solvents. A shaped item can be obtained by coating a support with the varnish and drying the same. A laminate can be obtained by providing a substrate having a conductor circuit layer with an electrical insulating layer, the electrical insulating layer resulting from hardening of the shaped item from the varnish.

(57)要約: 絶縁性樹脂、硬化剤、難燃剤、及び有機溶剤を含有するワニスである。該難燃剤は、有機溶剤に可溶性のリン化合物、有機ケイ素化合物、及びカルボキシル基を有する分散剤からなる群より選ばれる少なくとも一種の表面処理剤により表面処理された難燃剤粒子である。該ワニスを支持体上に塗布、乾燥することにより、成形物が得られる。導電体回路層を有する基板上に、該ワニスからなる成形物を硬化してなる電気絶縁層を形成すると、積層体が得られる。

WO 03/087235 A1

明細書

ワニス、成形物、電気絶縁膜、積層体、難燃剤スラリー、及び難燃剤粒子と
ワニスの製造方法

5

技術分野

本発明は、電気絶縁膜の製造に好適な硬化性樹脂組成物のワニスに関する。
さらに詳しくは、本発明は、難燃性及び電気特性に優れ、高温高湿耐性が低下
10 しない電気絶縁膜を形成することができる硬化性樹脂組成物のワニスに関する。

また、本発明は、このワニスを用いて得られるフィルムやシートなどの成形
物、該成形物を硬化してなる電気絶縁膜、及び該電気絶縁膜を回路基板上に電
気絶縁層として有する積層体に関する。

さらに、本発明は、このワニスに含有させる難燃剤粒子の製造方法、該難燃
15 剤粒子を含有する難燃剤スラリー、及び該難燃剤スラリーを用いたワニスの製
造方法に関する。

背景技術

20 電子機器の小型化、多機能化に伴って、電子機器に用いられている回路基板
にも、より一層の高密度化が要求されるようになってきている。

回路基板を高密度化するための手段として、回路基板を多層化する方法が知
られている。多層化された回路基板（「多層回路基板」ともいう）は、通常、
電気絶縁層(1)と、その表面に形成された導電体回路(a)とを有する内層基板上
25 に、第二の電気絶縁層(2)を積層し、第二の電気絶縁層(2)上に第二の導電体回
路(b)を形成し、さらに、必要に応じて、同様の手法により、電気絶縁層と導電
体回路とを交互に所望の段数で積層することによって得ることができる。

多層に高密度な配線を形成すると、電子機器の稼動時に、基板自体や電子素子自体が発熱するようになる。発熱による着火を防止するため、電気絶縁層には、通常、難燃剤が配合されている。難燃剤としては、有機溶剤に溶解しない難燃剤が広く用いられている。難燃剤の中でも、環境への配慮から、塩基性含
5 窒素化合物とリン酸との塩などの非ハロゲン系難燃剤が好ましい。

例えば、本発明者らは、絶縁性樹脂、及び一次粒子の平均長径が0.01～
5 μm、アスペクト比が5以下、かつ、長径10 μmを超える粒子数が10%
以下の非ハロゲン系難燃剤粒子を含有する硬化性樹脂組成物を提案している
(特開2002-121394号公報)。このような非ハロゲン系難燃剤粒子
10 は、例えば、塩基性含窒素化合物とリン酸との塩を極性溶剤と非極性溶剤との
混合溶剤中で湿式粉碎することにより調製することができる。硬化性樹脂組成
物は、絶縁性樹脂と非ハロゲン系難燃剤粒子を有機溶剤中に溶解または分散さ
せて、ワニスとして使用される。

15

発明の開示

本発明者らの更なる検討の結果、上記公報に記載の方法により、絶縁性樹脂、
硬化剤、及び有機溶剤を含むワニス中に、非ハロゲン系難燃剤粒子を分散させ
ると、ワニス中で難燃剤粒子が経時的に凝集することが判明した。

20 難燃剤粒子が凝集して粗大化した二次粒子を多量に含有するワニスを用いて
回路基板上に電気絶縁膜を形成すると、層間絶縁抵抗などの電気特性が不十分
となる。しかも、難燃剤粒子の凝集物を含有する電気絶縁膜は、高温高湿条件
下で膜表面に粒子状の析出物を生じる傾向がある。電気絶縁膜の表面に粒子状
の析出物が生じると、層間絶縁性、難燃性、耐久性などに悪影響が生じる。

25 そこで、本発明の目的は、良好な難燃性を示し、かつ、安定した層間絶縁抵
抗などの電気特性を示す電気絶縁膜を形成し得る硬化性樹脂組成物のワニスと
その製造方法を提供することにある。

また、本発明の目的は、難燃性及び電気特性に優れるとともに、高温高湿条件下での耐性に優れた電気絶縁膜を形成し得る硬化性樹脂組成物のワニスとその製造方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、このような優れた特性を有するワニスを用いて得られるフィルムやシートなどの成形物、該成形物を硬化してなる電気絶縁膜、及び該電気絶縁膜を回路基板上に電気絶縁層として有する積層体を提供することにある。
5

さらに、本発明の他の目的は、このワニスに含有させる難燃剤粒子の製造方法、該難燃剤粒子を含有する難燃剤スラリー、及び該難燃剤スラリーを用いた
10 ワニスの製造方法を提供することにある。

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を行った。その結果、有機溶剤中で、難燃剤を、有機溶剤に可溶性のリン化合物、有機ケイ素化合物、及びカルボキシル基を有する分散剤からなる群より選ばれる少なくとも一種の表面処理剤により表面処理することにより、ワニス中の分散性が顕著に改善
15 された難燃剤粒子の得られることを見出した。この表面処理された難燃剤粒子は、有機溶剤中で長時間にわたって凝集することなく安定して分散する。

そのため、絶縁性樹脂、硬化剤、及び難燃剤を含有するワニスにおいて、難燃剤として、前記の表面処理された難燃剤粒子を使用すると、二次粒子径 30
μm 以下の粒子として安定して分散する。その結果、難燃性、電気絶縁性、高
20 温高湿条件下での耐性に優れた電気絶縁膜を形成することができるワニスを得ることができる。この電気絶縁膜は、回路基板の電気絶縁層として好適であり、多層回路基板の製造にも使用することができる。このワニスを用いて予めフィルムまたはシートなどの成形物を形成しておき、この成形物を回路基板上に加熱圧着して硬化させることにより、電気絶縁層を形成することが好ましい。

25 表面処理された難燃剤粒子は、有機溶剤中で、難燃剤を前記特定の表面処理剤と接触させて表面処理し、その際、必要に応じて湿式粉碎することにより製造することができる。表面処理された難燃剤粒子は、通常、有機溶剤中に分散

した難燃剤スラリーとして用いられる。表面処理された難燃剤粒子は、有機溶剤中で長時間安定に分散する難燃剤スラリーとなる。

表面処理された難燃剤粒子を含有する硬化性樹脂組成物のワニスを長時間保存しても、難燃剤粒子の凝集による粗大粒子が形成され難い。このワニスを用
5 いて得られた電気絶縁膜は、高温高湿条件下でも安定で、膜表面に粒子状の析出物を形成しない。本発明は、これらの知見に基づいて完成されたものである。

かくして、本発明によれば、絶縁性樹脂、硬化剤、難燃剤、及び有機溶剤を含有するワニスであって、該難燃剤が、有機溶剤に可溶性のリン化合物、有機ケイ素化合物、及びカルボキシル基を有する分散剤からなる群より選ばれる少なくとも一種の表面処理剤により表面処理された難燃剤粒子であるワニスが提供される。
10

また、本発明によれば、(a)絶縁性樹脂、(b)硬化剤、(c)有機溶剤に可溶性のリン化合物、有機ケイ素化合物、及びカルボキシル基を有する分散剤からなる群より選ばれる少なくとも一種の表面処理剤により表面処理された難燃剤粒子、
15 及び(d)有機溶剤を含有するワニスを、支持体上に塗布、乾燥して得られた成形物が提供される。

さらに、本発明によれば、導電体回路層を有する基板上に、該ワニスからなる成形物を硬化してなる電気絶縁層が形成された積層体が提供される。

本発明によれば、有機溶剤中で、難燃剤を、有機溶剤に可溶性のリン化合物、有機ケイ素化合物、及びカルボキシル基を有する分散剤からなる群より選ばれる少なくとも一種の表面処理剤と接触させて表面処理し、その際、必要に応じて湿式粉碎する表面処理された難燃剤粒子の製造方法が提供される。
20

さらに、本発明によれば、有機溶剤に可溶性のリン化合物、有機ケイ素化合物、及びカルボキシル基を有する分散剤からなる群より選ばれる少なくとも一種の表面処理剤により表面処理された難燃剤粒子が有機溶剤中に分散している難燃剤スラリーが提供される。
25

さらにまた、本発明によれば、(1)有機溶剤中で、難燃剤を、有機溶剤に

可溶性のリン化合物、有機ケイ素化合物、及びカルボキシル基を有する分散剤からなる群より選ばれる少なくとも一種の表面処理剤と接触させて表面処理し、その際、必要に応じて湿式粉碎する表面処理された難燃剤粒子の調製工程、並びに（2）表面処理された難燃剤粒子が有機溶剤中に分散した難燃剤スラリー、
5 絶縁性樹脂、及び硬化剤を混合し、さらに、必要に応じて有機溶剤を追加する工程を含むワニスの製造方法が提供される。

発明を実施するための最良の形態

10 本発明のワニスは、絶縁性重合体、硬化剤、難燃剤、及び有機溶剤を含有する硬化性樹脂組成物のワニスである。本発明では、難燃剤として、有機溶剤に可溶性のリン化合物、有機ケイ素化合物、及びカルボキシル基を有する分散剤からなる群より選ばれる少なくとも一種の表面処理剤により表面処理された難燃剤粒子を使用する。
15 難燃剤としては、有機溶剤中に固体粒子として分散可能な難燃剤、好ましくは非ハロゲン系難燃剤を使用する。表面処理された難燃剤粒子は、難燃剤と特定の処理剤とを有機溶剤中で接触させ、必要に応じて湿式粉碎することにより得ることができる。

本発明で使用する表面処理された難燃剤粒子は、その一次粒子の平均長径が
20 好ましくは0.01～5μm、より好ましくは0.05～3μmであり、平均アスペクト比（＝平均長径／平均短径）が好ましくは5以下、より好ましくは3以下である。また、表面処理された難燃剤粒子は、その一次粒子の長径10μmを超える粒子数が好ましくは10%以下、より好ましくは5%以下、特に好ましくは1%以下である。このような微細に分散された表面処理難燃剤粒子
25 を用いると、難燃性が高く、電気絶縁性にも優れた多層回路基板を得ることができる。表面処理された難燃剤粒子の表面は、平滑であっても凹凸があつてもよい。

本発明で使用する表面処理された難燃剤粒子は、絶縁性樹脂と硬化剤を含有するワニス中で二次凝集を起こし難く、二次凝集があつても、その二次粒子径が小さいという特徴を有している。即ち、該ワニス中に存在する表面処理難燃剤粒子の二次粒子径は、好ましくは $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $25\text{ }\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。二次粒子径は、J I S K-5400にて定める「つぶの試験A法」により測定された値である。本発明において二次粒子径は、特に断りのない限り、この方法により測定された値である。

ワニス中の表面処理された難燃剤粒子の配合割合（固形分基準）は、使用目的に応じて適宜選択されるが、絶縁性樹脂100重量部に対して、通常0.1～80重量部、好ましくは1～60重量部、より好ましくは5～40重量部である。

本発明で用いる表面処理された難燃剤粒子は、有機溶剤中で、難燃剤と表面処理剤とを接触させて得られた粒子である。難燃剤と表面処理剤とを接触させることにより、難燃剤の表面に表面処理剤を物理的または化学的に結合（吸着を含む）して、難燃剤粒子の凝集性を低下させ、長時間の分散安定性を確保することができる。

難燃剤と表面処理剤とを接触させて表面処理する方法は、特に限定されず、例えば、（a）難燃剤を有機溶剤中に分散させながら、表面処理剤をも添加し、これらを接触させる方法、（b）難燃剤を有機溶剤中に分散した後に、表面処理剤を添加し、これらを接触させる方法、（c）予め表面処理剤を含有させた有機溶剤中に難燃剤を分散させ、これらを接触させる方法などが挙げられる。これらの表面処理法は、難燃剤の二次粒子径が揃い、分散安定性に優れたワニスが得られることから、湿式粉碎機を用いた攪拌条件で湿式粉碎を行い、表面処理された難燃剤粒子が通常 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $25\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下の二次粒子径になるまで行う。表面処理は、極性有機溶剤と非極性有機溶剤とを含有する混合溶剤中で行うのが好ましい。表面処理する際の温度は、格別制限されず、通常は、使用する有機溶剤の沸点より低い温

度で行うことが望ましい。

難燃剤と表面処理剤との接触には、異なる接触方法を組み合わせてもよく、あるいは、同じ接触方法を2回以上繰り返してもよい。表面処理の途中で、難燃剤と表面処理剤とを含有する有機溶剤中に、新たに表面処理剤を滴下してもよい。

5 よい。

(1) 難燃剤：

難燃剤は、一般に難燃性を付与することが知られている公知の化合物であつて、表面処理された難燃剤粒子の調製に用いる有機溶剤に実質的に溶解せず、該有機溶剤中で固体として存在するものであればよい。

10 難燃剤は、焼却時にハロゲンを含有する有害物質を発生しない、非ハロゲン系難燃性付与剤が、環境保護の観点から好ましい。

非ハロゲン系難燃剤の具体例としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ソーダのごときアンチモン化合物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、硼酸亜鉛、スルファミン酸グアニジン、ジルコニウム化合物、モリブデン化合物、すず化合物のごときその他の無機難燃剤；ポリリン酸メラミン（塩）、ポリリン酸メラム（塩）、ポリリン酸メレム（塩）、ポリリン酸メラミン・メラム・メレム（複塩）、赤磷、リン酸グアニジン、リン酸グアニル尿素、ポリリン酸硫酸塩、ポリリン酸アンモニウム、ニトリロトリスメチレンホスホン酸カルシウム付加物、ニトリロトリスメチレンホスホン酸マグネシウム付加物、ジフェニルリン酸エステル-2-プロペニルアミド、ジフェニルリン酸エステル-2-ヒドロキシエチルアミド、ジフェニルリン酸エステル-ジ（2-ヒドロキシエチル）アミド、ジフェニルリン酸エステル-ジ-2-シアノエチルアミド、ジフェニルリン酸エステル-p-ヒドロキシフェニルアミド、ジフェニルリン酸エステル-シクロヘキシリルアミド；フェニルリン酸エステル-ジ-N, N-フェニルメチルアミド、フェニルリン酸エステル-ジ-N-シクロヘキシリルアミド、ジ（ブトキシ）ホスフィニル・プロピルアミド、リン・イオ

ウ・酸素を含むポリ酸の1, 3, 5-トリアジン誘導体塩（特開平10-306082号公報等参照）のごとき含リン化合物；などが挙げられる。

これらの中でも、含リン化合物が好ましい。含リン化合物としては、塩基性含窒素化合物とリン酸との塩からなる含リン化合物が好ましく、ポリリン酸メラミン塩、ポリリン酸メラム塩、ポリリン酸メレム塩、ポリリン酸メラミン・メラム・メレム複塩などがより好ましく、ポリリン酸メラミン塩及びポリリン酸メラム塩が特に好ましい。高温高湿条件下での耐性に優れた電気絶縁膜が得られやすい点で、ポリリン酸メラム塩が好ましい。

塩基性含窒素化合物とリン酸との塩は、一般に、リン酸源と窒素源とを、尿素、リン酸尿素（これはリン酸源にもなる）、またはこれらの混合物からなる縮合剤の存在下に、加熱縮合反応させ、次いで焼成することによって得られる。リン酸源としては、通常、オルトリリン酸アンモニウム、オルトリリン酸、縮合リン酸、無水リン酸、リン酸尿素、リン酸一水素アンモニウム、及びこれらの混合物が使用される。窒素源としては、通常、メラミン、ジシアンシアナミド、グアニジン、グアニル尿素、及びこれらの混合物が使用される。

例えば、ポリリン酸メラム塩は、メラミン2分子からアンモニア2分子が脱離して縮合した2, 5, 8-トリアミノ-1, 3, 4, 6, 7, 9, 9b-ヘプタアザフェナレンとリン酸源とを加熱縮合して得られるポリリン酸アミドの焼成生成物や、オルトリリン酸メラミンを焼成してなる焼成リン酸メラミンや、リン酸源とメラミンの縮合生成物を高温で焼成した生成物などである。

難燃剤としては、有機溶剤中で固体状態を維持する粒状物が用いられる。表面処理剤と接触させる前の難燃剤のメディアン径は、通常、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるが、その形状は、針状あるいはひげ状であるものが多い。また、これらの難燃剤は、一般に、一次粒子の長径 $10\text{ }\mu\text{m}$ を超えるものが20%以上存在する場合が多く、平均長径が $10\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 程度となる。このような場合は、針状あるいはひげ状の難燃剤を、有機溶媒中、好ましくは非極性有機溶剤と極性有機溶剤との混合溶剤中で湿式粉碎することにより、難燃剤の一次粒子のアスペ

クト比を前述の範囲内に調整することが望ましい。

混合溶剤中での非極性有機溶剤の重量比が多すぎると、粉碎時に含窒素化合物とリン酸との塩が、ワニス中で凝集して所望の粒子形状にならない場合がある。逆に非極性有機溶剤の重量比が少なすぎると、二次凝集を起こしやすくな

5 り絶縁性重合体への分散が悪くなることがある。

(2) 表面処理剤：

本発明では、難燃剤の表面処理剤として、有機溶剤に可溶性のリン化合物、有機ケイ素化合物、及びカルボキシル基を有する分散剤からなる群より選ばれる少なくとも一種を使用する。

10 <有機溶剤に可溶性のリン化合物>

難燃剤と接触させるのに用いるリン化合物は、有機溶剤に溶解するリン含有化合物であれば、無機化合物であっても有機化合物であってもよい。リン化合物としては、良好な分散性を發揮する観点から、遷移金属を含有しない有機リン化合物であるのが望ましい。

15 ここで、「有機溶剤に可溶性」であるとは、表面処理に用いられる有機溶剤に、25°Cで通常0.1重量%以上、好ましくは0.5重量%以上の割合で溶解することを意味する。このリン化合物の溶解量は、過飽和溶液を調製した後、濾過して得られる飽和溶液をガスクロマトグラフィーまたは液体クロマトグラフ^イにより定量分析することにより確認することができる。

20 このようなリン化合物としては、ホスファイト、ホスホナイト、ホスフィナイト、ホスフィンなどの3価のリン化合物；ホスフェート、ホスホネート、ホスフィネート、ホスフィンオキシドなどの5価のリン化合物；などが挙げらる。これらの中でも、有機溶剤への可溶性、有機溶剤中での安定性の観点から、5価のリン化合物が好ましく、とりわけホスフェートが好ましい。

25 ホスフェートとしては、正リン酸エステル、酸性リン酸エステル、チオホスフェートがある。正リン酸エステルとしては、例えば、トリメチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリ

ブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェートなどが挙げられる。

酸性リン酸エステルとしては、例えば、メチルアシッドホスフェート、イソプロピルアシッドホスフェート、ブチルアシッドホスフェート、2-エチルヘキシルアシッドホスフェート、イソデシルアシッドホスフェート、ラウリルアシッドホスフェート、ステアリルアシッドホスフェート、イソステアリルアシッドホスフェート、オレイルアシッドホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルホスフェートなどが挙げられる。

これらの酸性リン酸エステルは、2-エチルヘキシルアシッドホスフェートのオレイルアミン塩、2-エチルヘキシルアシッドホスフェートのココナッツアミン塩、2-エチルヘキシルアシッドホスフェートの牛脂アミン塩などのアミン塩であってもよい。

チオホスフェートとしては、例えば、トリアルキルチオホスフェート、ジ(2-エチルヘキシル)ジチオリン酸などが挙げられる。

難燃剤としてポリリン酸メラミン塩を選択した場合、難燃剤スラリーの分散安定性の観点から、有機溶剤に可溶なリン化合物として酸性リン酸エステルを選択するのが好ましい。酸性リン酸エステルの中でも、イソデシルアシッドホスフェート、ラウリルアシッドホスフェート、ステアリルアシッドホスフェート、イソステアリルアシッドホスフェート、オレイルアシッドホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルホスフェートなどの炭素原子数が8以上のアルキルアシッドホスフェートを選択するのが好ましく、特にオレイルアシッドホスフェートを選択するのが好ましい。

有機溶剤に可溶性のリン化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

<有機ケイ素化合物>

難燃剤と接触させるのに用いる有機ケイ素化合物としては、格別な限定はない。

く、例えば、オルガノシラン、オルガノシラザン、オルガノシロキサンなどが挙げられる。これらの中でも、導電性が低く、かつ、分散安定性に優れる点で、オルガノシロキサンが好ましく、シロキサンオリゴマー、シリコーンオイル、シリコーンゴム、シリコーンレジン等のオルガノポリシロキサンがより好ましい。

5 い。

オルガノポリシロキサンの中でも、アミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、アクリレート基、メタアクリレート基、水酸基、メルカプト基、ビニル基、ハロゲン基（ハロゲン原子）などの官能基を有するオルガノポリシロキサンは、高い耐熱性を電気絶縁膜などの成形物に与える点でとりわけ好ましい。オルガノポリシロキサンは市販されており入手容易である。難燃剤として、ポリリン酸メラム塩を選択した場合、官能基として水酸基を有するオルガノポリシロキサンを選択するのが好ましい。

10 オルガノポリシロキサンの23℃での粘度（B型粘度計による測定値）は、通常0.01～2000センチポアズ、好ましくは0.05～1000センチポアズ、より好ましくは0.1～500センチポアズである。オルガノポリシロキサンを構成する有機基としては、通常、アルキル基やアリール基などが挙げられる。上述の官能基は、これらの有機基に結合していてもよい。

15 有機ケイ素化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

20 <カルボキシル基を有する分散剤>

難燃剤と接触させるのに用いるカルボキシル基を有する分散剤は、顔料用分散剤として用いられるカルボキシル基を有する化合物が好ましい。その具体例としては、例えば、特開平9-183919号公報などに開示されている、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエーテル樹脂またはアルキド樹脂のようなオリゴマー状やポリマー状の高分子化合物にカルボキシル基が結合した高分子分散剤が挙げられる。

25 高分子分散剤の23℃での粘度（B型粘度計による測定値）は、格別な制限

はないが、通常100～20000センチポアズ、好ましくは300～15000センチポアズ、より好ましくは500～10000センチポアズである。

カルボキシル基を有する分散剤の酸価は、格別な制限はないが、通常1～100mg KOH/g、好ましくは10～60mg KOH/gである。

5 難燃剤としてポリリン酸メラム塩を選択した場合、難燃剤スラリーの分散安定性の観点から、上述した分散剤の中でもカルボキシル基を有するポリエステル樹脂を選択するのが望ましい。

カルボキシル基を有するポリエステル樹脂は、例えば、カルボキシル基を1個有する化合物に、p-トルエンスルホン酸またはジブチルスズラウレート等10 をイニシエーターとして、プロピオラクトン、バレロラクトン、カプロラクトンまたはそれらの置換誘導体を加温条件下で反応させることにより得ることができる。カルボキシル基を1個有する化合物としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、カプリル酸、ノナン酸、カプリン酸、オクチル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソノナン酸、アラキン酸等の脂肪15 族モノカルボン酸；安息香酸、p-t-ブチル安息香酸等の芳香族モノカルボン酸；等が挙げられる。カルボキシル基を有するポリエステル樹脂は、カルボキシル基を1個有する化合物の存在下で、グリコールと二塩基酸とを縮合させて得られるポリエステル樹脂であってもよい。

カルボキシル基を有する分散剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

(3) 表面処理：

表面処理剤の使用割合は、難燃剤100重量部に対して、通常0.1～100重量部、好ましくは0.5～60重量部、より好ましくは1～40重量部である。表面処理剤の使用割合が小さすぎると、難燃剤スラリー中で十分な分散25 安定性を確保することが困難になる。表面処理剤の使用割合が大きすぎると、電気絶縁膜の吸水性が高くなり電気絶縁特性の低下を生じたり、膜の機械物性が低下して膜の破断が生じるおそれがある。

表面処理に用いる有機溶剤は、非極性有機溶剤であっても極性有機溶剤であっても、両者を混合して用いてもよい。非極性有機溶剤と極性有機溶剤とを混合して用いる場合、その混合比は、適宜選択できるが、非極性有機溶剤：極性有機溶剤の重量比で、通常 5 : 95 ~ 95 : 5、好ましくは 10 : 90 ~ 95 : 10 の範囲である。

非極性有機溶剤は、極性基を有しない炭化水素化合物である。例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素；n-ペントン、n-ヘキサン、n-ヘプタンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；などが挙げられる。これらの中でも、芳香族炭化水素が好ましい。

極性有機溶剤は、ハロゲン基（ハロゲン原子）、カルボニル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、エステル基、アミノ基、アミド基などの極性基を有する有機溶剤である。極性有機溶剤の具体例としては、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素系有機溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサンなどのケトン系有機溶剤；などが挙げられる。これらの中でも、ケトン系有機溶剤が好ましい。

表面処理は、前記した通り、難燃剤を、有機溶媒中、好ましくは非極性有機溶剤と極性有機溶剤との混合溶剤中で、表面処理剤と接触させ、必要に応じて湿式粉碎することにより行うことができる。湿式粉碎は、湿式粉碎機を用いて行うことができる。

（4）難燃剤スラリー：

本発明の難燃剤スラリーは、難燃剤と表面処理剤とを接触させて得られる表面処理された難燃剤粒子が有機溶剤中に分散したスラリーである。難燃剤スラリーは、a) 表面処理後、有機溶剤除去前のスラリーそのものであっても、b) a) のスラリーに、さらに有機溶剤を添加したスラリーであっても、c) a) の難燃剤スラリーから有機溶剤を一部除去したスラリーであっても、d)

表面処理後、有機溶剤を除去、乾燥した表面処理難燃剤粒子を得、これと有機溶剤とを混合し、新たに調製したスラリーであってもよい。

難燃剤スラリーを構成する有機溶剤としては、前述と同様の非極性有機溶剤、極性有機溶剤、これらの混合溶剤が挙げられる。表面処理された難燃剤粒子またはこれを含有するスラリーと有機溶剤とを混合する方法に格別な制限はなく、例えば、攪拌翼を有する攪拌機や湿式分散機などを用いる方法が挙げられる。

本発明の難燃剤スラリーは、表面処理された難燃剤粒子がその二次粒子径が通常 $30 \mu m$ 以下、好ましくは $25 \mu m$ 以下、より好ましくは $20 \mu m$ 以下の粒子として分散したものである。このような難燃剤スラリーは、二次凝集粒子が少ないという特徴を有しており、この特徴は、難燃剤スラリーを用いて調製される本発明のワニスにも引き継がれる。

難燃剤スラリーの固形分濃度は、所望量の表面処理難燃剤粒子を配合可能な範囲であればよく、通常 5 ~ 90 重量% の範囲内から選択される。難燃剤スラリーの粘度は、作業性の点から $100 Pa \cdot s$ 以下であるのが好ましい。

難燃剤スラリーの保存安定性を高める目的で、シリカゲル、けい藻土、活性アルミナ、マグネシア、チタニア、シリカーアルミナ、ゼオライト、モレキュラーシーブ、多孔質シリコン、多孔質ガラスビーズ、活性白土、雲母、カオリン、マグネタイト、フェライト、酸化ニッケル等の無機多孔質物質；活性炭、モレキュラーシービングカーボン、イオン交換樹脂等の有機系多孔質物質；と接触させることができる。

難燃剤スラリーは、必要に応じて有機溶剤を除去、乾燥することにより、表面処理された難燃剤粒子を単離することができる。その方法は、特に限定されず、例えば、難燃剤スラリーを予め濾布などにより表面処理された難燃剤粒子と有機溶剤とに分離した後、乾燥する方法などが挙げられる。乾燥の温度は、難燃剤が分解しない温度で、かつ、有機溶剤が揮発する温度であれば特に限定されない。乾燥装置は、有機溶剤に引火したり、難燃剤が粉塵爆発を起こす恐れを防止してある装置であれば特に限定されず、ワンパスオープンやイナート

オープンなどが用いられる。

(5) 絶縁性樹脂：

本発明のワニスに用いられる絶縁性樹脂は、電気絶縁性を有するものであればよく、特に制限されないが、その具体例として、エポキシ樹脂、マレイミド樹脂、(メタ)アクリル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、トリアジン樹脂、脂環式オレフィン重合体、芳香族ポリエーテル重合体、ベンゾシクロブテン重合体、シアネートエステル重合体、液晶ポリマー、ポリイミド樹脂などを挙げることができる。

これらの中でも、脂環式オレフィン重合体、芳香族ポリエーテル重合体、ベンゾシクロブテン重合体、シアネートエステル重合体、ポリイミド樹脂が好ましく、脂環式オレフィン重合体及び芳香族ポリエーテル重合体がより好ましく、脂環式オレフィン重合体が特に好ましい。

脂環式オレフィン重合体は、極性基を有するものが好ましい。極性基としては、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシル基、エポキシ基、グリシジル基、オキシカルボニル基、カルボニル基、アミノ基、エステル基、カルボン酸無水物基などが挙げられ、特に、カルボキシル基及びカルボン酸無水物基が好適である。

脂環式オレフィン重合体としては、(i) 8-エチル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エンなどのノルボルネン環を有する単量体(即ち、「ノルボルネン系単量体」)の開環重合体及びその水素添加物、(ii)ノルボルネン系単量体の付加重合体、(iii)ノルボルネン系単量体とビニル化合物との付加重合体、(iv)单環シクロアルケン重合体、(v)脂環式共役ジエン重合体、(vi)ビニル系脂環式炭化水素重合体及びその水素添加物、(vii)芳香族オレフィン重合体の芳香環水素添加物などが挙げられる。

これらの中でも、ノルボルネン系単量体の開環重合体及びその水素添加物、ノルボルネン系単量体の付加重合体、ノルボルネン系単量体とビニル化合物との付加重合体、芳香族オレフィン重合体の芳香環水素添加物が好ましく、ノル

ボルネン系単量体の開環重合体の水素添加物が特に好ましい。

ノルボルネン系単量体としては、慣用名で、ノルボルネン類、ジシクロペンタジエン類、テトラシクロドデセン類などが挙げられる。脂環式オレフィンや芳香族オレフィンの重合方法、及び必要に応じて行われる水素添加の方法は、

5 格別な制限はなく、公知の方法に従って行うことができる。

絶縁性樹脂の重量平均分子量 (M_w) に格別な制限はないが、絶縁性樹脂が脂環式オレフィン重合体などの絶縁性重合体である場合、好ましくは 10,000～1,000,000、より好ましくは 30,000～70,000、特に好ましくは 50,000～500,000 である。重量平均分子量は、ゲル・ペーミエーション・クロマトグラフィ (G P C) により測定されるポリスチレンまたはポリイソプレン換算の重量平均分子量である。

これらの脂環式オレフィン重合体は、それぞれ単独で、あるいは 2 種以上を組み合わせて用いることができる。

脂環式オレフィン重合体のガラス転移温度は、使用目的に応じて適宜選択することができるが、通常 50°C 以上、好ましくは 70°C 以上、より好ましくは 100°C 以上、最も好ましくは 125°C 以上である。

(6) 硬化剤：

本発明に用いる硬化剤は、格別な限定はなく、例えば、イオン性硬化剤、ラジカル性硬化剤、イオン性とラジカル性とを兼ね備えた硬化剤などが用いられる。

硬化剤の具体例としては、例えば、1-アリル-3,5-ジグリシジルイソシアヌレート、1,3-ジアリル-5-グリシジルイソシアヌレートのごときアリル基とエポキシ基とを含有するハロゲン不含のイソシアヌレート系硬化剤などの窒素系硬化剤；ビスフェノール A ビス (エチレングリコールグリシジルエーテル) エーテル、ビスフェノール A ビス (ジエチレングリコールグリシジルエーテル) エーテル、ビスフェノール A ビス (トリエチレングリコールグリシジルエーテル) エーテル、ビスフェノール A ビス (プロピレングリコールグ

リシジルエーテル) エーテルなどのビスフェノールA系グリシジルエーテル型エポキシ化合物のようなグリシジルエーテル型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物、グリシジルエステル型エポキシ化合物などの多価エポキシ化合物；酸無水物やジカルボン酸化合物などのジカルボン酸誘導体；ジオール化合物、
5 トリオール化合物、多価フェノール化合物などのポリオール化合物；などが挙げられる。

これらの硬化剤の中でも、多価エポキシ化合物が好ましく、特に電気絶縁膜の耐クラック性を高める観点から、グリシジルエーテル型エポキシ化合物が好ましい。硬化剤の使用割合は、絶縁性樹脂の種類や硬化剤の種類などによって
10 変化するが、絶縁性樹脂 100 重量部に対して、通常 1～100 重量部、好ましくは 5～80 重量部、より好ましくは 10～50 重量部の範囲である。

(7) 硬化促進剤及び硬化助剤：

脂環式オレフィン重合体などの絶縁性樹脂と硬化剤との間の硬化反応を促進させるために、硬化促進剤や硬化助剤を使用することができる。硬化剤が、例
15 えば多価エポキシ化合物の場合には、硬化促進剤として第3級アミン系化合物や三フッ化ホウ素錯化合物などが好適である。これらの中でも、第3級アミン系化合物を使用すると、微細配線（微細な導電体回路）に対する積層性、絶縁抵抗性、耐熱性、耐薬品性が向上する。

硬化促進剤は、単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いられる。硬化
20 促進剤の配合量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、絶縁性樹脂 100 重量部に対して、通常 0.001～30 重量部、好ましくは 0.01～10 重量部、より好ましくは 0.03～5 重量部である。

硬化助剤としては、オキシム・ニトロソ系硬化助剤、マレイミド系硬化助剤、アリル系硬化助剤、メタクリレート系硬化助剤、ビニル系硬化助剤、第3級ア
25 ミン系化合物等が挙げられる。この他、アリル基を有する硬化剤に対して、硬化助剤として機能する過酸化物を用いることもできる。硬化助剤は、必要に応じて適宜・適量で使用される。

(8) その他の成分 :

本発明のワニスには、上述した各成分の他、所望に応じて、軟質重合体、耐熱安定剤、耐候安定剤、老化防止剤、レベリング剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックス、乳剤、充填剤、紫外線吸収剤などを、その他の成分として配合することができる。

(9) ワニス :

絶縁性樹脂、硬化剤、難燃剤（表面処理された難燃剤粒子）、必要に応じて配合される硬化助剤などのその他の成分、及び有機溶剤を混合して、本発明のワニスを得る。

有機溶剤は、絶縁性樹脂などの各成分が均一に溶解または分散するに足る量で用いられる。有機溶剤の使用量は、形成する電気絶縁膜の厚みの制御や平坦性を考慮して適宜選択されるが、ワニスの固形分濃度が、通常5～70重量%、好ましくは10～65重量%、より好ましくは20～60重量%になる範囲である。難燃剤スラリーを用いてワニスを調製する場合、難燃剤スラリーに含まれている有機溶剤量では不足するならば、さらにワニス調製時に有機溶剤を追加することができる。

ワニスを得る方法に格別な制限はない。各成分を混合する際の温度は、硬化剤による反応が作業性に影響を及ぼさない温度で行うのが好ましく、安全性の点から混合時に使用する有機溶剤の沸点以下で行うのがより好ましい。

有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素系有機溶剤；n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系有機溶剤；シクロヘキサン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素系有機溶剤；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素系有機溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペントノン、シクロヘキサノンなどのケトン系有機溶剤などを挙げることができる。これらの有機溶剤は、それぞれ単

独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

これら有機溶剤の中でも、回路基板上への電気絶縁層の形成時に微細配線への埋め込み性に優れ、気泡等を生じさせないシート状またはフィルム状成形物を与えることができるため、芳香族炭化水素系有機溶剤や脂環式炭化水素系有機溶剤のような非極性有機溶剤とケトン系有機溶剤のような極性有機溶剤とを混合した混合溶剤が好ましい。非極性有機溶剤と極性有機溶剤の混合比は、適宜選択できるが、重量比で、通常5：95～95：5、好ましくは10：90～90：10、より好ましくは20：80～80：20の範囲である。

各成分の混合は、常法に従えばよく、例えば、攪拌子とマグネットスターラーを使用した攪拌、高速ホモジナイザー、ディスページョン、遊星攪拌機、二軸攪拌機、ボールミル、三本ロールなどを使用した方法などで行うことができる。

(10) 成形物：

本発明のワニスを任意の形状の支持体上に塗布し、乾燥すれば、本発明の成形物が得られる。例えば、シート状またはフィルム状成形物を得る場合、ワニスを、樹脂フィルム（キャリアフィルム）、金属箔などの平坦な支持体上に塗布、乾燥すればよい。

シート状またはフィルム状成形物を得る方法に格別の制限はないが、操作性的観点から溶液キャスト法または溶融キャスト法により成形することが好ましい。溶液キャスト法では、ワニスを支持体上に塗布した後、有機溶剤を乾燥除去する。

溶液キャスト法に使用する支持体としては、樹脂フィルム（キャリアフィルム）や金属箔などが挙げられる。樹脂フィルムとしては、通常、熱可塑性樹脂フィルムが用いられ、具体的には、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリカーボネイトフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリアリレートフィルム、ナイロンフィルムなどが挙げられる。これら樹脂フィルムの中でも、耐熱性や耐薬品性、剥

離性などの観点から、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルムが好ましい。

金属箔としては、例えば、銅箔、アルミ箔、ニッケル箔、クロム箔、金箔、銀箔などが挙げられる。導電性が良好で安価である点から、銅箔、特に電解銅箔や圧延銅箔が好適である。支持体の厚さは、特に制限されないが、作業性等の観点から、通常 $1 \sim 150 \mu\text{m}$ 、好ましくは $2 \sim 100 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $3 \sim 50 \mu\text{m}$ である。

ワニスを支持体上に塗布する方法として、ディップコート、ロールコート、カーテンコート、ダイコート、スリットコートなどの方法が挙げられる。有機溶剤の除去乾燥の条件は、有機溶剤の種類により適宜選択される。乾燥温度は、通常 $20 \sim 300^\circ\text{C}$ 、好ましくは $30 \sim 200^\circ\text{C}$ である。乾燥時間は、通常 30 秒間～1 時間、好ましくは 1～30 分間である。

フィルムまたはシートの厚みは、通常 $0.1 \sim 150 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $1.0 \sim 80 \mu\text{m}$ である。フィルムまたはシートを単独で得たい場合には、支持体上にフィルムまたはシートを形成した後、支持体から剥離する。

本発明のワニスは、有機合成繊維やガラス繊維などの繊維基材に含浸させてプリプレグを形成することもできる。

(11) 電気絶縁膜及び積層体：

本発明の電気絶縁膜は、本発明のワニスを支持体上に塗布、乾燥して得られた本発明の成形物を硬化して得られる硬化物である。本発明のワニスを任意の基板上に塗布、乾燥し、硬化すると、積層体を得ることができる。基板としては、通常、導電体回路層を有する基板が用いられる。

導電体回路層を有する基板の具体例として、プリント配線基板、シリコンウエハ基板など、電気絶縁層(1)とその表面に形成された導電体回路層(a)とからなる内層基板が挙げられる。内層基板の厚みは、通常 $50 \mu\text{m} \sim 2 \text{ mm}$ 、好ましくは $60 \mu\text{m} \sim 1.6 \text{ mm}$ 、より好ましくは $100 \mu\text{m} \sim 1 \text{ mm}$ である。

内層基板を構成する電気絶縁層(1)の材料は、電気絶縁性のものであれば特に限定されず、例えば、前述したワニスを硬化してなる電気絶縁膜が挙げられる。内層基板は、ガラス纖維、樹脂纖維などを強度向上のために含有させたものであってもよい。内層基板を構成する導電体回路層(a)の材料は、通常、銅などの導電性金属である。

本発明の電気絶縁膜を有する積層体を得る方法としては、(A)本発明のワニスを、導電体回路層を有する基板に塗布した後、有機溶剤を除去乾燥して塗膜を形成し、該塗膜を加熱や光照射によって硬化させて電気絶縁層とする方法、(B)フィルム状またはシート状成形物を、導電体回路層を有する基板上に重ね合わせた後、加熱圧着等により硬化させる方法が挙げられる。電気絶縁層の平滑性が確保でき、多層形成が容易な点から、未硬化または半硬化状態のフィルム若しくはシートを用いる(B)の方法により積層体を得るのが好ましい。

本発明の電気絶縁膜中には、走査型電子顕微鏡により確認される $500\mu\text{m}$ 四方の範囲に、通常 $30\mu\text{m}$ 超過、好ましくは $25\mu\text{m}$ 超過、より好ましくは $20\mu\text{m}$ 超過の難燃剤粒子が凝集して形成される大きな粒子が存在しない。

本発明の電気絶縁膜の厚みは、通常 $0.1\sim200\mu\text{m}$ 、好ましくは $1\sim150\mu\text{m}$ 、より好ましくは $10\sim100\mu\text{m}$ である。

前記(A)の本発明のワニスを内層基板に塗布する方法は、特に制限されず、例えば、本発明のワニスをダイコーダー、ロールコーダー、カーテンコーダーにより基板に塗布する方法が挙げられる。基板にワニスを塗布した後、 $70\sim140^\circ\text{C}$ で、 $1\sim30$ 分間乾燥し、さらに、通常 $30\sim400^\circ\text{C}$ 、好ましくは $70\sim300^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $100\sim200^\circ\text{C}$ で、通常 $0.1\sim5$ 時間、好ましくは $0.5\sim3$ 時間加熱して硬化させることにより、本発明の電気絶縁膜(電気絶縁層)が形成された積層体を得ることができる。

前記(B)の方法によりフィルム状またはシート状成形物を基板上に積層するには、通常、支持体付きのフィルム状またはシート状成形物を、該フィルム状またはシート状成形物が内層基板面に接するように重ね合わせ、加圧ラミネータ、

真空ラミネータ、真空プレス、ロールラミネータなどの加圧機を使用して加熱圧着する。加熱圧着は、配線への埋め込み性を向上させ、気泡等の発生を抑えるために真空下で行うのが好ましい。加熱圧着時の温度は、通常30～250°C、好ましくは70～200°Cである。圧着力は、通常10kPa～20MPa、好ましくは100kPa～10MPaである。圧着時間は、通常30秒間～5時間、好ましくは1分間～3時間である。加熱圧着時には、通常100kPa～1Pa、好ましくは40kPa～10Paに雰囲気を減圧することが望ましい。

加熱圧着後、上述と同様にして本発明の電気絶縁膜（電気絶縁層）が形成された本発明の積層体が得られる。支持体付きフィルム状またはシート状成形物を基板上に積層させた場合には、支持体が付いたままで硬化させてもよいが、通常は、支持体を剥がした後に硬化させる。

内層基板とその上に形成される第二の電気絶縁層(2)との密着力を向上させるために、内層基板を前処理することが好ましい。前処理方法としては、アルカリ性亜塩素酸ナトリウム水溶液や過マンガン酸等を内層基板表面に接触させて表面を粗化する方法；アルカリ性過硫酸カリウム水溶液、硫化カリウム－塩化アンモニウム水溶液等により表面を酸化した後に還元する方法；内層基板の導電体回路部分にメッキを析出させ、粗化する方法；トリアジンチオール化合物やシラン化合物などによりプライマー層を形成する方法；等が挙げられる。

これらの中でも、2-ジ-n-ブチルアミノ-4, 6-ジメルカプト-s-トリアジンなどのトリアジンチオール化合物を用いたプライマー層を形成する方法は、導電体回路が銅で形成されている場合に、銅の腐食がなく、高い密着性が得られる点で好適である。

このようにして内層基板上に、第二の電気絶縁膜〔電気絶縁層(2)〕を形成した積層体が得られる。

この積層体を最終的な回路基板として得た場合、該基板において、本発明の電気絶縁膜〔電気絶縁層(2)〕は、ソルダーレジスト層として機能する。

本発明の積層体を更に内層基板として、第二の電気絶縁層(2)上に新たな導電体回路を形成して、多層回路基板を得ることができる。この多層回路基板は、導電体回路層と電気絶縁膜とが交互に積層された構造を有する。したがって、この多層回路基板も、本発明の積層体である。多層回路基板を製造する方法に格別な制限はないが、例えば、次の方法が挙げられる。

電気絶縁層(2)にビアホール形成用の開口を形成する。この電気絶縁層(2)表面とビアホール形成用開口の内壁面にスパッタリング等のドライプロセス(乾式めっき法)により金属薄膜を形成する。その後、金属薄膜上にめっきレジストを形成し、さらにその上に、電解めっき等の湿式めっきによりめっき膜を形成する。めっきレジストを除去した後、エッチングにより金属薄膜と電解めっき膜からなる第二の導電体回路(b)を形成する。電気絶縁層(2)と導電体回路(b)との密着力を高めるために、電気絶縁層(2)の表面を過マンガン酸やクロム酸等の液と接触させ、あるいはプラズマ処理等を施すことができる。

導電体回路(a)と導電体回路(b)との間を接続するビアホール形成用の開口を電気絶縁層(2)に形成する方法に格別な制限はなく、例えば、ドリル、レーザ、プラズマエッチング等の物理的処理等によって行うことができる。電気絶縁層の特性を低下させず、より微細なビアホールを形成することができるという観点から、炭酸ガスレーザ、エキシマレーザ、UV-YAGレーザ等のレーザによる方法が好ましい。

上記回路基板において、導電体回路の一部は、金属電源層や金属グラウンド層、金属シールド層になっていてもよい。

多層回路基板は、コンピューターや携帯電話等の電子機器において、CPUやメモリなどの半導体素子、他の実装部品を実装するためのプリント配線板として使用することができる。特に、微細配線を有するものは、高密度プリント配線基板として、高速コンピュータや、高周波領域で使用する携帯端末の配線基板として好適である。

実施例

以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。実施例中、部及び%は、特に断りのない限り質量基準である。

5 本実施例において行った評価方法は、以下のとおりである。

(1) 一次粒子径の平均長径 :

走査型電子顕微鏡にて、粒子 1000 個の長径を計測して、得られた値の平均を一次粒子径の平均長径値とした。

(2) 平均アスペクト比 :

10 走査型電子顕微鏡にて、粒子 1000 個の長径と短径をそれぞれ計測して、得られた値の平均を、次式に当てはめて、アスペクト比を求めた。

$$\text{アスペクト比} = (\text{長径の平均}) / (\text{短径の平均})$$

(3) 二次粒子径の評価 :

ワニス中に存在する難燃剤粒子の二次粒子径の評価は、JIS K-5400 にて定める「つぶの試験A法」にて測定した。ワニスを配合してから 4 時間後または 48 時間後の二次粒子径の測定を行い、以下の基準で評価した。

A : 粒の大きさが $20 \mu\text{m}$ を超えるものが無い場合、

B : $20 \mu\text{m}$ を超えるが $30 \mu\text{m}$ 以下の場合、

C : $30 \mu\text{m}$ を超えるものが存在する場合。

20 (4) 難燃性の評価 :

内層基板の両面に電気絶縁層（配合してから 4 時間後または 48 時間後のワニスを用いて製造されたもの）がそれぞれ 3 層積層された両面合計 6 層の多層回路基板の導体回路が無い部分を、幅 13 mm、長さ 100 mm の短冊状に切断して試験片を作製した。メタンガスを管の口径 9.5 mm、管の長さ 100 mm のブンゼンバーナーにて燃焼させて高さ 19 mm の炎に調製して、得られた試験片に炎を 10 秒間接触させた。10 秒間の経過後、直ちに炎を外し、試験片が燃焼している時間を計測した。次に、試験片が消炎後、直ちに再度試験

片に炎を10秒間接触させた。二度目の10秒間経過後も直ちに炎を外し、試験片が燃焼している時間を計測した。難燃性は、一度目の試験片の燃焼時間と二度目の試験片の燃焼時間との合計時間に基づいて、以下の基準で評価した。

A：燃焼時間の合計が5秒間以内、
5 B：5秒間を超える10秒間以内、
C：10秒間を超える。

(5) 層間絶縁抵抗評価

内層基板の両面に3層づつ電気絶縁層（二次粒子径評価と高温高湿耐性評価後のワニス）を形成し、両面合計6層の多層回路基板を得た。得られた多層基板について、それぞれ2層目と3層目の電気絶縁層間で、JPCA-BUO1に定めるベタ導体—ライン間評価用パターンを形成した後、131°C、85%RH（相対湿度）を維持する恒温恒湿槽に放置した。100時間後、評価用多層回路基板を取り出して常態（25°C、50%RH；以下同じ）に放置し、さらに1時間後に、常態で直流電圧5.5Vを印加しながら、ベタ導体とラインとの間の電気絶縁抵抗値を測定した。層間絶縁抵抗は、電気絶縁抵抗値に基づいて以下の基準で評価した。

A：10⁹オーム以上、
B：10⁸オーム以上、10⁹オーム未満、
C：10⁸オーム未満で短絡していない、
20 D：10⁸オーム未満で短絡している。

(6) 高温高湿耐性評価：

配合してから4時間後のワニスを用いて得た成形物を硬化して、内層基板の両面に3層づつ電気絶縁層を形成し、両面合計6層の多層回路基板を得た。得られた多層基板を121°C、100%RH（不飽和モード）を維持する高温高湿槽に放置した。96時間後、評価用多層回路基板を取り出して、多層回路基板の導体層が無い部分を光学顕微鏡により外観検査を行い、以下の基準に基づいて評価した。

- A : 基板表面の電気絶縁層に粒子状の析出物が観察されない、
- B : 基板表面に $1 \mu m$ 未満の粒子状の析出物が観察される、
- C : 基板表面に $1 \mu m$ 以上の粒子状の析出物が観察される。

[製造例 1] 表面処理微粉化ポリリン酸メラミン塩スラリーAの製造

5 一次粒子の長径が $10 \mu m$ を超えるものが 55%、長径平均 $17 \mu m$ 、アスペクト比 1.3 のポリリン酸メラミン塩 300 部、キシレン 379 部、シクロペンタノン 253 部、オレイルアシッドホスフェイト 75 部を、0.4 mm のジルコニアビーズを 83 容量% 充填させた横型攪拌槽式粉碎機（装置名：ダイノミル、シンマルエンタープライゼス社製）で、滞留時間 18 分間の条件で循環
10 させながら 120 分間粉碎処理を行った。

粉碎処理の後、スラリーにオレイルアシッドホスフェイト 30 部、キシレン 160 部、シクロペンタノン 107 部を添加し、固形分濃度が 23 重量% のスラリー A を得た。得られたスラリー A を乾燥させ走査型顕微鏡にて観察したところ一次粒子の長径が $10 \mu m$ を超えるものが 0.1%、長径平均 $1.1 \mu m$ 、アスペクト比 1.4 であった。
15

[製造例 2] 表面処理微粉化ポリリン酸メラム塩スラリーBの製造

一次粒子の長径が $10 \mu m$ を超えるものが 55%、長径平均 $17 \mu m$ 、アスペクト比 1.3 のポリリン酸メラム塩 300 部、キシレン 64 部、シクロペンタノン 568 部、オレイルアシッドホスフェイト 75 部を、0.4 mm のジルコニアビーズを 83 容量% 充填させた横型攪拌槽式粉碎機で、滞留時間 18 分間の条件で循環させながら 120 分間粉碎処理を行った。
20

粉碎処理の後、スラリーにオレイルアシッドホスフェイト 30 部、キシレン 27 部、シクロペンタノン 240 部を添加し、固形分濃度が 23 重量% のスラリー B を得た。得られたスラリー B を乾燥させ走査型顕微鏡にて観察したところ一次粒子の長径が $10 \mu m$ を超えるものが 0.1%、長径平均 $1.1 \mu m$ 、アスペクト比 1.4 であった。
25

[製造例 3] 微粉化ポリリン酸メラミン塩スラリーCの製造

一次粒子の長径が $10 \mu m$ を超えるものが 55%、長径平均 $17 \mu m$ 、アスペクト比 1.3 のポリリン酸メラミン塩 300 部をキシレン 1020 部、シクロペンタノン 680 部をセパラブルフラスコ中で 3 枚羽根攪拌翼にて攪拌して、15 重量% のポリリン酸メラミン塩のスラリーを得た。

5 得られたスラリー 2000 部を、0.4 mm のジルコニアビーズを 83 容量% 充填させた横型攪拌槽式粉碎機で、滞留時間 18 分間の条件で循環させながら 120 分間粉碎処理を行い、スラリー C を得た。得られたスラリー C を乾燥させ走査型顕微鏡にて観察したところ一次粒子の長径が $10 \mu m$ を超えるものが 0.5%、長径平均 $1.3 \mu m$ 、アスペクト比 1.6 であった。

10 [製造例 4] 表面処理微粉化ポリリン酸メラム塩スラリー D の製造

一次粒子の長径が $10 \mu m$ を超えるものが 55%、長径平均 $17 \mu m$ 、アスペクト比 1.3 のポリリン酸メラム塩 300 部、キシレン 72 部、シクロペンタノン 649 部、カルボキシル基を有する高分子分散剤（商品名「アジスパー PA-111」、味の素ファインテクノ社製；酸価 = 35 mg KOH/g；粘度 = 4000 ポアズ）9 部を、0.4 mm のジルコニアビーズを 83 容量% 充填させた横型攪拌槽式粉碎機（装置名：ダイノミル、株式会社シンマルエンタープライゼス製）で、滞留時間 18 分間の条件で循環させながら 60 分間粉碎処理を行った。60 分間後、アジスパー PA-111 9 部、キシレン 2 部、シクロペンタノン 19 部をスラリーに添加し、滞留時間 18 分間の条件で循環させながら 60 分間粉碎処理を行った。

粉碎処理の後、スラリーにキシレン 44 部、シクロペンタノン 396 部を添加し、固形分濃度が 20 重量% のスラリー D を得た。得られたスラリー D を乾燥させ走査型顕微鏡にて観察したところ、一次粒子の長径が $10 \mu m$ を超えるものが 0.1%、一次粒子径の平均値 $1.1 \mu m$ 、アスペクト比 1.4 であった。

25 [製造例 5] 表面処理微粉化ポリリン酸メラム塩スラリー E の製造

一次粒子の長径が $10 \mu m$ を超えるものが 55%、長径平均 $17 \mu m$ 、アス

ペクト比1.3のポリリン酸メラム塩300部、キシレン76部、シクロペンタノン645部、水酸基を有するオルガノポリシロキサン（商品名「T S R 175」、G E 東芝シリコーン株式会社製）9部を、0.4mmのジルコニアビーズを83容量%充填させた横型攪拌槽式粉碎機で、滞留時間18分間の条件で
5 循環させながら60分間粉碎処理を行った。

粉碎処理の後、オルガノポリシロキサン9部、キシレン6部、シクロペンタノン15部をスラリーに添加し、滞留時間18分間の条件で循環させながら60分間粉碎処理を行った。粉碎処理の後、スラリーにキシレン44部、シクロペンタノン396部を添加し、固形分濃度が20重量%のスラリーEを得た。
10 得られたスラリーEを乾燥させ走査型顕微鏡にて観察したところ、一次粒子の長径が10μmを超えるものが0.1%、一次粒子径の平均値1.1μm、アスペクト比1.4であった。

[製造例6] 微粉化ポリリン酸メラム塩スラリーFの製造

一次粒子の長径が10μmを超えるものが55%、長径平均17μm、アスペクト比1.3のポリリン酸メラム塩300部、キシレン70部、シクロペンタノン630部を、0.4mmのジルコニアビーズを83容量%充填させた横型攪拌槽式粉碎機で、滞留時間18分間の条件で循環させながら120分間粉碎処理を行った。

粉碎処理の後、スラリーにキシレン50部、シクロペンタノン450部を添加し、固形分濃度が20重量%スラリーFを得た。得られたスラリーFを乾燥させ走査型顕微鏡にて観察したところ、一次粒子の長径が10μmを超えるものが0.5%、一次粒子径の平均値1.3μm、アスペクト比1.6であった。
20

[実施例1]

8-エチル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エンの開環重合体を水素添加した後、無水マレイン酸をグラフト反応させて、数平均分子量Mn=33, 200、重量平均分子量Mw=68, 300、ガラス転移温度Tg=170°C、マレイン酸残基含有率=25モル%の脂環式オレフ
25

イン重合体を得た。

この脂環式オレフィン重合体100部、ビスフェノールAビス(プロピレン
グリコールグリシジルエーテル)エーテル37.5部、1,3-ジアリル-5
- [2-ヒドロキシー-3-フェニルオキシプロピル]イソシアヌレート12.
5部、ジクミルペルオキシド6部、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール
0.1部、2-[2-ヒドロキシー-3,5-ビス(α , α -ジメチルベンジル)
フェニル]ベンゾトリアゾール5部、及び製造例1で得られた難燃剤スラ
リーA 130部を、キシレン170部とシクロヘキサン42部からなる混
合溶剤に溶解させてワニスを得た。これを用いて、ワニスを配合してから常態
10に4時間放置したものと48時間放置したものについて二次粒子径の評価を行
った。結果を表1に示す。

二次粒径評価に用いたワニスを配合してから常態に4時間放置したものと4
8時間放置したワニスを、それぞれダイコーダーを用いて、300mm角の厚
さ50μmのポリエチレンナフタレートフィルムに塗工し、その後、窒素オー
15ブン中、120°Cで10分間乾燥し、樹脂成形物の厚みが40μmである支持
体付きドライフィルムを得た。

これとは別に、2-ジブチルアミノ-4,6-s-トリアジンの0.1重
量%イソプロピルアルコール溶液を調製し、この溶液に配線幅及び配線間距離
が50μm、導体厚みが18μmで表面がマイクロエッティング処理された内層
20回路を形成された厚さ0.8mmの両面銅張り基板(ガラスフィラー及びハロ
ゲン不含エポキシ樹脂を含有するワニスをガラスクロスに含浸させて得られた
コア材の両面に銅が貼られたもの)を25°Cで1分間浸漬した後、90°Cで1
5分間、窒素置換されたオープン中で乾燥させてプライマー層を形成させて、
内層基板を得た。

25 前述の内層基板上に、先に得たキャリアフィルム付きドライフィルムを、樹
脂面が内側となるようにして両面銅張り基板両面に重ね合わせた。これを、一
次プレスとして、耐熱ゴム製プレス板を上下に備えた真空積層装置を用いて、

200 Pa に減圧して、温度 110 °C、圧力 1.0 MPa で 60 秒間加熱圧着した。次いで、二次プレスとして、耐熱ゴム製プレス板による工程のプレス時間と、金属製プレス板で覆われた耐熱ゴム製プレス板を上下に備えた真空積層装置を用いて、200 Pa に減圧して、温度 140 °C、圧力 1.0 MPa で 6
5 秒間加熱圧着した。その後、ポリエチレンナフタレートフィルムのみを剥がし、窒素オーブン中に 140 °C で 30 分間、170 °C で 60 分間放置し、内層基板上に電気絶縁層を形成した。

得られた積層板の、絶縁層部分に、UV-YAG レーザ第 3 高調波を用いて直径 30 μm の層間接続のビアホールを形成した。ビアホールを形成した基板
10 を、周波数 13.56 MHz、出力 100 W、ガス圧 0.8 Pa のアルゴンプラズマに、基板表面温度を約 130 °C に保持して、10 分間さらした。

次に、プラズマ処理された回路基板を出力 500 W、ガス圧 0.8 Pa でニッケルスパッタ処理し、厚さ 0.1 μm のニッケル膜を形成させ、次いで出力 5
00 W、ガス圧 0.8 Pa で銅スパッタ処理し、厚さ 0.3 μm の銅薄膜を形
15 成させて、金属薄膜を有する積層板を得た。

この積層板表面に市販の感光性ドライフィルムを熱圧着して貼り付け、さらに、このドライフィルム上に所定のパターンのマスクを密着させ露光した後、現像してレジストパターンを得た。次に、レジストパターンのない部分に電解銅メッキを施し厚さ 18 μm の電解銅メッキ膜を形成させた。次いで、レジストパターンを剥離液で除去し、塩化第二銅と塩酸混合溶液によりエッチング処理を行うことにより、前記金属薄膜及び電解銅メッキ膜からなる配線パターン
20 を形成した。最後に、170 °C で 30 分間アニール処理をして、両面 2 層の配線パターン付き回路基板を得た。

前述で得られた両面 2 層の配線パターン付き多層回路基板の外層を 1 層目と
25 し、前述の内層回路基板として使用し、前述同様にして絶縁層、導電体層を繰り返し形成し両面合計 6 層の多層回路基板を得た。評価結果を表 1 に示す。

[実施例 2]

実施例 1 の難燃剤スラリー A に代えて、製造例 2 で得られた難燃剤スラリー B 130 部を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、両面合計 6 層の多層回路基板を得た。評価結果を表 1 に示す。

[比較例 1]

5 実施例 1 の難燃剤スラリー A に代えて、製造例 3 で得られた難燃剤スラリー C 200 部を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、両面合計 6 層の多層回路基板を得た。評価結果を表 1 に示す。

表 1

	ワニスの二次粒子径		層間絶縁抵抗		難燃性
	4 時間後	48 時間後	4 時間後	48 時間後	
実施例 1	A	A	A	A	A
実施例 2	A	A	A	A	A
比較例 1	C	C	D	D	A

10

これらの結果から、難燃剤と溶剤に溶解可能なリン化合物とを接触させて得られた表面処理難燃剤粒子を添加した本発明のワニスは、長期保存後でも二次粒子の形成を抑制する効果に優れていることが分かる。このため、本発明のワニスを用いると、層間絶縁抵抗と難燃性に優れた電気絶縁膜を得ることができる。

15

[実施例 3]

実施例 1 で調製した無水マレイン酸変性の脂環式オレフィン重合体 100 部、ビスフェノール A ビス（プロピレングリコールグリシジルエーテル）エーテル 37.5 部、1,3-ジアリル-5-[2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル] イソシアヌレート 12.5 部、ジクミルペルオキシド 6 部、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール 0.1 部、2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス（ α , α -ジメチルベンジル）フェニル] ベンゾトリアゾール 5 部、及び製造例 4 で得られた難燃剤スラリー D 150 部を、キシレン 168 部とシ

クロペンタノン 28 部からなる混合有機溶剤に溶解させてワニスを得た。配合してから 4 時間後のワニスを用いて、二次粒子径及び高温高湿耐性の評価を行った。結果を表 2 に示す。

これらの評価に用いた残りのワニスを、それぞれダイコーターを用いて、 3
5 0.0 mm 角の厚さ 50 μm のポリエチレンナフタレートフィルムに塗工し、その後、窒素オーブン中、120°C で 10 分間乾燥し、樹脂成形物の厚みが 40 μm である支持体付きドライフィルムを得た。

これとは別に、2-ジブチルアミノ-4, 6-s-トリアジンの 0.1 重量% イソプロピルアルコール溶液を調製し、この溶液に配線幅及び配線間距離
10 が 50 μm、導体厚みが 18 μm で表面がマイクロエッティング処理された内層回路を形成された厚さ 0.8 mm の両面銅張り基板（ガラスフィラー及びハロゲン不含エポキシ樹脂を含有するワニスをガラスクロスに含浸させて得られたコア材の両面に銅が貼られたもの）を 25°C で 1 分間浸漬した後、90°C で 15 分間、窒素置換されたオーブン中で乾燥させてプライマー層を形成させて、
15 内層基板を得た。

前述の内層基板上に、先に得たキャリアフィルム付きドライフィルムを、樹脂面が内側となるようにして両面銅張り基板両面に重ね合わせた。これを、一次プレスとして、耐熱ゴム製プレス板を上下に備えた真空積層装置を用いて、
20 200 Pa に減圧して、温度 110°C、圧力 1.0 MPa で 60 秒間加熱圧着した。次いで、二次プレスとして、耐熱ゴム製プレス板による工程のプレス時間と、金属製プレス板で覆われた耐熱ゴム製プレス板を上下に備えた真空積層装置を用いて、200 Pa に減圧して、温度 140°C、圧力 1.0 MPa で 60 秒間加熱圧着した。その後、ポリエチレンナフタレートフィルムのみを剥がし、窒素オーブン中に 140°C で 30 分間、170°C で 60 分間放置し、内層
25 基板上に電気絶縁層を形成した。

得られた積層板の、絶縁層部分に、UV-YAG レーザ第 3 高調波を用いて直径 30 μm の層間接続のビアホールを形成した。

次いで、このビアホールを形成した基板表面を、次の条件でプラズマ処理した。プラズマ処理は、アルゴンガスと窒素ガスとの体積比が 50 : 50 の混合ガスを用いて、周波数 13.56 MHz、出力 100 W、ガス圧 0.8 Pa の処理条件でプラズマ処理を行った。処理時の温度は 25 °C、処理時間は 5 分間で 5 あった。

次に、プラズマ処理された回路基板の表面に、周波数 13.56 MHz、出力 400 W、ガス圧 0.8 Pa の条件でアルゴン雰囲気下にて RF スパッタ法により、4.6 Å/秒のレートで厚さ 0.03 μm のクロム膜を形成させ、次いでスパッタ処理し、厚さ 0.1 μm のニッケル膜を形成させ、次いで 9.1 Å/秒のレートで厚さ 0.3 μm の銅薄膜を形成させて、金属薄膜を有する積層板を得た。

この積層板表面に市販の感光性ドライフィルムを熱圧着して貼り付け、さらに、このドライフィルム上に所定のパターンのマスクを密着させ露光した後、現像してレジストパターンを得た。次に、レジストパターンのない部分に電解 15 銅メッキを施し厚さ 18 μm の電解銅メッキ膜を形成させた。次いで、レジストパターンを剥離液で除去し、塩化第二銅と塩酸混合溶液によりエッチング処理を行うことにより、前記金属薄膜及び電解銅メッキ膜からなる配線パターンを形成した。そして最後に、170 °C で 30 分間アニール処理をして、両面合計 2 層の配線パターン付き回路基板を得た。

こうして得られた配線パターン付き多層回路基板を内層回路基板として使用し、前述と同様にして絶縁層、導電体層を形成する操作を繰り返して、両面合計 6 層の多層回路基板を得た。この基板を用いて難燃性及び層間絶縁抵抗の評価を行った。結果を表 2 に示す。

[実施例 4]

25 実施例 3 の難燃剤スラリー D に代えて、製造例 5 で得られた難燃剤スラリー E 150 部を用いたこと以外は、実施例 3 と同様にして二次粒子径及び高温高湿耐性を評価した。また、実施例 1 と同様にして、両面合計 6 層の多層回路

基板を得、これを用いて難燃性及び層間絶縁抵抗の評価を行った。結果を表 2 に示す。

[比較例 2]

実施例 3 の難燃剤スラリー D に代えて、製造例 6 で得られた難燃剤スラリー F 150 部を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、二次粒子径及び高温高湿耐性を評価した。また、実施例 1 と同様にして、両面合計 6 層の多層回路基板を得、これを用いて難燃性及び層間絶縁抵抗の評価を行った。結果を表 2 に示す。

10

表 2

	二次粒子径	高温高湿耐性	難燃性	層間絶縁抵抗
実施例 3	A	A	A	A
実施例 4	A	A	A	A
比較例 2	C	B	A	D

15

これらの結果から、難燃剤と有機ケイ素化合物またはカルボキシル基を有する分散剤とを接触させて得られた表面処理された難燃剤粒子を添加した本発明のワニスは、長期保存後でも難燃剤粒子が凝集してできる二次粒子径 $30 \mu m$ を超える大きな粒子の形成を抑制する効果に優れ、高温高湿条件下でも、電気絶縁層表面に粒子状の析出物が形成されないことが分かる。このため、本発明のワニスを用いると、層間絶縁抵抗と難燃性に優れた電気絶縁膜を得ることができる。

20

産業上の利用可能性

本発明によれば、良好な難燃性を示し、かつ、安定した層間絶縁抵抗などの電気特性を示す電気絶縁膜を形成し得る硬化性樹脂組成物のワニスとその製造

方法が提供される。また、本発明によれば、難燃性及び電気特性に優れるとともに、高温高湿条件下での耐性に優れた電気絶縁膜を形成し得る硬化性樹脂組成物のワニスとその製造方法が提供される。

本発明のワニスは、難燃剤の分散安定性に優れ、高温高湿条件下でも難燃剤
5 が凝集して大きな粒子を析出することない。本発明のワニスを用いて得られる
電気絶縁膜は、層間絶縁性に優れ、高温高湿耐性にも優れている。本発明の電
気絶縁膜を有する多層回路基板は、コンピュータや携帯電話等の電子機器にお
いて、C P Uやメモリなどの半導体素子、その他の実装部品を実装するための
プリント配線板として使用することができる。
10 さらに、本発明によれば、前記ワニスに含有させる難燃剤粒子の製造方法、
該難燃剤粒子を含有する難燃剤スラリー、及び該難燃剤スラリーを用いたワニ
スの製造方法が提供される。

請求の範囲

1. 絶縁性樹脂、硬化剤、難燃剤、及び有機溶剤を含有するワニスであって、該難燃剤が、有機溶剤に可溶性のリン化合物、有機ケイ素化合物、及びカルボキシル基を有する分散剤からなる群より選ばれる少なくとも一種の表面処理剤により表面処理された難燃剤粒子であるワニス。
2. 表面処理された難燃剤粒子が、その一次粒子の平均長径が $0.01 \sim 5 \mu m$ 、平均アスペクト比が 5 以下、かつ、長径 $10 \mu m$ を超える粒子数が 10 % 以下の粒子である請求項 1 記載のワニス。
3. 表面処理された難燃剤粒子が、ワニス中に二次粒子径が $30 \mu m$ 以下の粒子として分散している請求項 1 記載のワニス。
4. 表面処理された難燃剤粒子が、有機溶剤中で、難燃剤を表面処理剤と接触させて表面処理し、その際、必要に応じて湿式粉碎して得られたものである請求項 1 記載のワニス。
5. 難燃剤が、有機溶剤中に固体粒子として分散可能な非ハロゲン系難燃剤である請求項 1 記載のワニス。
6. 有機溶剤に可溶性のリン化合物が、炭素原子数 8 以上のアルキル基を有するアルキルアシッドホスフェートである請求項 1 記載のワニス。
7. 有機ケイ素化合物が、アミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、アクリレート基、メタクリレート基、水酸基、メルカブト基、ビニル基、及びハロゲン原子から選ばれる官能基を有するオルガノポリシロキサンである請求項 1 記

載のワニス。

8. カルボキシル基を有する分散剤が、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、
ポリウレタン樹脂、ポリエーテル樹脂、及びアルキド樹脂から選ばれる高分子
5 化合物にカルボキシル基が結合した構造を有する高分子分散剤である請求項 1
記載のワニス。

9. 絶縁性樹脂が、エポキシ樹脂、マレイミド樹脂、(メタ)アクリル樹脂、
ジアリルフタレート樹脂、トリアジン樹脂、脂環式オレフィン重合体、芳香族
10 ポリエーテル重合体、ベンゾシクロブテン重合体、シアネートエステル重合体、
液晶ポリマー、及びポリイミド樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種の
絶縁性樹脂である請求項 1 記載のワニス。

10. 脂環式オレフィン重合体が、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アル
15 コキシル基、エポキシ基、グリシジル基、オキシカルボニル基、カルボニル基、
アミノ基、エステル基、またはカルボン酸無水物基から選ばれる極性基を有す
る脂環式オレフィン重合体である請求項 9 記載のワニス。

11. 絶縁性樹脂 100 重量部に対して、硬化剤 1 ~ 100 重量部、及び表
20 面処理された難燃剤粒子 0.1 ~ 80 重量部を含有し、さらに、前記各成分を
均一に分散または溶解するに足る量の有機溶剤を含有する請求項 1 記載のワニ
ス。

12. (a) 絶縁性樹脂、(b) 硬化剤、(c) 有機溶剤に可溶性のリン化合物、有機
25 ケイ素化合物、及びカルボキシル基を有する分散剤からなる群より選ばれる少
なくとも一種の表面処理剤により表面処理された難燃剤粒子、及び(d) 有機溶剤
を含有するワニスを、支持体上に塗布、乾燥して得られた成形物。

13. フィルムまたはシートである請求項12記載の成形物。

14. 請求項13記載のフィルムまたはシートを硬化してなる電気絶縁膜。

5

15. 導電体回路層を有する基板上に、請求項12記載の成形物を硬化してなる電気絶縁層が形成された積層体。

16. 電気絶縁層が、導電体回路層を有する基板上に、請求項13記載のフィルムまたはシートを加熱圧着して形成された電気絶縁膜である請求項15記載の積層体。

17. 有機溶剤中で、難燃剤を、有機溶剤に可溶性のリン化合物、有機ケイ素化合物、及びカルボキシル基を有する分散剤からなる群より選ばれる少なくとも一種の表面処理剤と接触させて表面処理し、その際、必要に応じて湿式粉碎する表面処理された難燃剤粒子の製造方法。

18. 有機溶剤に可溶性のリン化合物、有機ケイ素化合物、及びカルボキシル基を有する分散剤からなる群より選ばれる少なくとも一種の表面処理剤により表面処理された難燃剤粒子が有機溶剤中に分散している難燃剤スラリー。

19. 表面処理された難燃剤粒子が、その一次粒子の平均長径が0.01～5μm、平均アスペクト比が5以下、かつ、長径10μmを超える粒子数が10%以下の粒子として分散している請求項18記載の難燃剤スラリー。

25

20. (1) 有機溶剤中で、難燃剤を、有機溶剤に可溶性のリン化合物、有機ケイ素化合物、及びカルボキシル基を有する分散剤からなる群より選ばれる

少なくとも一種の表面処理剤と接触させて表面処理し、その際、必要に応じて湿式粉碎する表面処理された難燃剤粒子の調製工程、並びに

(2) 表面処理された難燃剤粒子が有機溶剤中に分散した難燃剤スラリー、絶縁性樹脂、及び硬化剤を混合し、さらに、必要に応じて有機溶剤を追加する工

5 程

を含むワニスの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04786

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09D5/25, C09K21/00, C08J5/18, H05K3/46//C08L101:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09D5/25, C09K21/00, C08J5/18, H05K3/46//C08L101:00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-172457 A (Hitachi Cable, Ltd.), 26 June, 2001 (26.06.01), Claims; Par. Nos. [0004], [0005], [0017], [0021] (Family: none)	1-3, 5, 7, 9, 11-16 4, 6, 8, 10, 17-20
Y	JP 2000-345006 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 12 December, 2000 (12.12.00), Claims; Par. Nos. [0002], [0010] to [0016], [0023], [0028], [0037], [0039] (Family: none)	1-7, 9, 11-16 8, 10, 17-20

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
15 July, 2003 (15.07.03)

Date of mailing of the international search report
29 July, 2003 (29.07.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04786

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-226789 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 25 August, 1998 (25.08.98), Claims; Par. Nos. [0002], [0004], [0005], [0022], [0024], [0025], [0027], [0037] (Family: none)	1-5, 7, 9, 11-15, 17-20 6, 8, 10, 16
Y	JP 3-166256 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 18 July, 1991 (18.07.91), Claims; page 4, lower left column, line 10 to page 5, lower left column, last line; page 6, lower right column, line 4 to page 7, line 9; page 8, lower left column, line 5 to page 9, upper left column, line 16 (Family: none)	1, 7, 9, 11-16 2-5, 6, 8, 10, 17-20
X	JP 9-213140 A (Hitachi Cable, Ltd.), 15 August, 1997 (15.08.97), Claims; Par. No. [0017] (Family: none)	1, 7, 11-16 2-6, 8-10, 17-20
Y	JP 2001-156409 A (JEOL Ltd.), 08 June, 2001 (08.06.01), Claims; Par. Nos. [0017], [0018], [0021] (Family: none)	1-5, 7, 9, 11-20 6, 8, 10
X	JP 10-60447 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 03 March, 1998 (03.03.98), Claims; Par. No. [0020] (Family: none)	17-19 1-16, 20
Y	JP 11-61134 A (Toray Industries, Inc.), 05 March, 1999 (05.03.99), Claims; Par. No. [0013] (Family: none)	17-19 1-16, 20
X	EP 0757015 A (TATEHO CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.), 05 February, 1997 (05.02.97), Claims; page 4, line 57 to page 5, line 25 & JP 9-100121 A	17-19 1-16, 20
Y	WO 01/09234 A1 (Ishizuka Garasu Kabushiki Kaisha), 08 February, 2001 (08.02.01), Claims; page 4, line 12 to page 5, line 1 & JP 201-131551 A	17-19 1-16, 20
X	JP 1-294792 A (Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd.), 28 November, 1989 (28.11.89), Claims; page 3, upper left column, lines 18 to 20 (Family: none)	17-19 1-16, 20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04786

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 9-13037 A (Nippon Carbide Industries Co., Ltd.), 14 January, 1997 (14.01.97), Claims; Par. No. [0013] (Family: none)	17-19 1-16, 20
P,X P,A	JP 2003-82291 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 19 March, 2003 (19.03.03), Claims (Family: none)	1-5, 9-20 6-8
P,X P,A	EP 1197514 A1 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.), 17 April, 2002 (17.04.02), Claims; Par. No. [0007] & JP 2002-194213 A	1-3, 5, 7, 9, 11-16 4, 6, 8, 10, 17-20

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl' C09D5/25, C09K21/00, C08J5/18, H05K3/46//C08L101:00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl' C09D5/25, C09K21/00, C08J5/18, H05K3/46//C08L101:00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

WPI/L (DIALOG)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2001-172457 A (日立電線株式会社) 2001.06.26, 特許請求の範囲, 第4, 5, 17, 21段落 (ファミリー無し)	1-3, 5, 7, 9, 11-16
Y		4, 6, 8, 10, 17-20
X	J P 2000-345006 A (住友ペークライト株式会社) 2000.12.12, 特許請求の範囲, 第2, 10-16, 23, 28, 37, 39段落 (ファミリー無し)	1-7, 9, 11-16
Y		8, 10, 17-20
X	J P 10-226789 A (三井金属鉱業株式会社) 1998.08.25, 特許請求の範囲, 第2, 4, 5, 22, 24, 25段落 (ファミリー無し)	1-5, 7, 9, 11-15, 17-20

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 15.07.03	国際調査報告の発送日 29.07.03
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 寺坂 真貴子 印 電話番号 03-3581-1101 内線 3483 4V 9457

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	5, 27, 37段落 (ファミリー無し)	6, 8, 10, 16
X	JP 3-166256 A (松下電工株式会社) 1991. 0	1, 7, 9, 11-16
Y	7. 18, 特許請求の範囲, 第4頁左下欄第10行—第5頁左下欄最終行、第6頁右下欄第4行—第7頁第9行、第8頁左下欄第5行—第9頁左上欄第16行 (ファミリー無し)	2-5, 6, 8, 10, 1 7-20
X	JP 9-213140 A (日立電線株式会社) 1997. 0	1, 7, 11-16
Y	8. 15, 特許請求の範囲, 第17段落 (ファミリー無し)	2-6, 8-10, 17-20
X	JP 2001-156409 A (日立化成工業株式会社) 2	1-5, 7, 9, 11-2
Y	001. 06. 08, 特許請求の範囲, 第17, 18, 21段落 (ファミリー無し)	0 6, 8, 10
X	JP 10-60447 A (三洋化成工業株式会社) 199	17-19
Y	8. 03. 03, 特許請求の範囲, 第20段落 (ファミリー無し)	1-16, 20
X	JP 11-61134 A (東レ株式会社) 1999. 03.	17-19
Y	05, 特許請求の範囲, 第13段落 (ファミリー無し)	1-16, 20
X	EP 0757015 A (TATEHO CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.) 1997. 02. 05, 特許請求の範囲, 第4頁第57行—第5頁第25行 & JP 9-100121 A	17-19 1-16, 20
X	WO 01/09234 A1 (石塚硝子株式会社) 2001.	17-19
Y	02. 08, 特許請求の範囲, 第4頁第12行—第5頁第1行 & JP 2001-131551 A	1-16, 20
X	JP 1-294792 A (水澤化学工業株式会社) 198	17-19
Y	9. 11. 28, 特許請求の範囲, 第3頁左上欄第18—20行 (ファミリー無し)	1-16, 20
X	JP 9-13037 A (日本カーバイド工業株式会社) 19	17-19
Y	97. 01. 14, 特許請求の範囲, 第13段落 (ファミリー無し)	1-16, 20
P, X	JP 2003-82291 A (日本ゼオン株式会社) 200	1-5, 9-20
P, A	3. 03. 19, 特許請求の範囲 (ファミリー無し)	6-8
P, X	EP 1197514 A1 (HITACHI CHEMICAL CO., LED.) 2	1-3, 5, 7, 9, 11
P, A	002. 04. 17, 特許請求の範囲、第7段落 & JP 20	-16 4, 6, 8, 10, 17-20
	02-194213 A	